

A monomolekulás reakcióhálózatok általános formálkinetikai modellezése

TÓBIÁS Roland József, GYÉVI-NAGY László és TASI Gyula*

Szegedi Tudományegyetem, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék, Rerrich Béla tér 1., 6720 Szeged, Magyarország

1. Bevezetés

Az izoméria jelensége fontos szerepet játszik mind az ipari, mind a gyógyszerkémiai kutatásokban. Érdemes megemlíteni, hogy a kiralitás igen komoly problémát okozott jónéhány vegyület gyógyászati alkalmazásában.¹

Ahhoz azonban, hogy az izomerek pontos eloszlását megállapítsuk, a korrekt matematikai és reakciókinetikai tárgyalásmód elengedhetetlen. Eddig kizárólag reverzibilis izomerizációs lépéseket, illetve irreverzibilis, bomlásokat is tartalmazó mechanizmusok tárgyalásával foglalkoztak.^{2,3} Munkánk során teljessé tettük a monomolekulás reakció kinetikai modelljét, mellyel minden monomolekulás mechanizmus konzisztens módon kezelhető.

Tegyük fel, hogy egy zárt homogén rendszerben K számú kémiai komponens között R számú elemi kémiai reakció játszódik le. A reakciórendszer kemizmusát leíró egyenletrendszer:⁴

$$\mathbf{D}\alpha = \mathbf{G}\alpha, \quad (1)$$

ahol $\alpha = \{A_j\}$ a kémiai szimbólumok vektora, $\mathbf{D} = \{d_{ij}\}$ a fogyási, $\mathbf{G} = \{g_{ij}\}$ pedig a termelőési mátrix (a d_{ij} az i -ik reakcióban elfogyó, a g_{ij} pedig a i -ik folyamatban képződő A_j komponens számát reprezentálja). Egy oldalra rendezve az összefüggést, kapjuk a reakciórendszer sztöchiometriai egyenletrendszerét:

$$\mathbf{S}\alpha = (\mathbf{G} - \mathbf{D})\alpha = \mathbf{0}, \quad (2)$$

ahol bevezettük az $\mathbf{S} = \{v_{ij}\}$ sztöchiometriai mátrixot.

Az \mathbf{S} mátrix blokk-diagonalizálható, ha léteznek olyan \mathbf{P} és \mathbf{Q} permutációs mátrixok, melyekre:

$$\mathbf{P}\mathbf{S}\mathbf{Q} = \text{diag}(\sigma_i), \quad (3)$$

ahol a σ_i -k téglalapmátrixok ($\dim(\sigma_i) = \alpha_i \times \beta_i$), a dimenziókra pedig teljesül a $\sum \alpha_i = R$ és a $\sum \beta_i = K$ összefüggés. Ha ilyen \mathbf{P} és \mathbf{Q} nem létezik, akkor \mathbf{S} nem blokk-diagonalizálható. Egy tetszőleges kémiai reakciórendszert *reakcióhálózatnak* nevezünk, ha a hozzátartozó sztöchiometriai mátrix nem hozható blokk-diagonális formára. Természetesen bármely reakciórendszer felírható egy vagy több reakcióhálózatként.

Az i -ik reakció molekularitása alatt a következő mennyiséget értjük:

$$\mu_i = \sum_{j=1}^K d_{ij}. \quad (4)$$

Az i -ik reakció monomolekulás, ha $\mu_i = 1$, illetve bimolekulás, ha $\mu_i = 2$ ($\mu_i > 2$ csak speciális esetekben, például légkörkémiai vagy autokatalitikus rendszerekben fordul elő). Ezek alapján célszerű *monomolekulás reakciórendszernek*

nevezni minden olyan reakciórendszert, melyben csak monomolekulás reakciók játszódnak le. *Monomolekulás (reakció)hálózatok* alatt pedig a monomolekulás reakciókból álló reakcióhálózatokat értjük.

2. A monomolekulás reakcióhálózatok differenciális és integrális anyagmérlege

A $\mathbf{D}\alpha = \mathbf{G}\alpha$ reakciórendszer komponenseihez tartozó c_j koncentrációk ($j = 1, 2, \dots, K$) változását az alábbi differenciál-egyenlet-rendszer (*differenciális anyagmérleg*) írja le⁵:

$$\dot{\mathbf{C}}(t) = \mathbf{S}^T \mathbf{p}(t), \quad (5)$$

ahol $\dot{\mathbf{C}}(t) = \{\dot{c}_j(t)\}$ a koncentrációk idő szerinti deriváltjainak vektora, \mathbf{S}^T az $\mathbf{S} = \{v_{ij}\}$ sztöchiometriai mátrix transzponáltja, $\mathbf{p}(t) = \{r_i(t)\}$ pedig a reakciósebességek vektora ($\dim(\mathbf{S}) = R \times K$, $\dim(\dot{\mathbf{C}}(t)) = K \times 1$ és $\dim(\mathbf{p}(t)) = R \times 1$).

Az $r_i(t)$ a Guldberg–Waage törvényből számítható, azaz:

$$r_i(t) = k_i \prod_{j=1}^K c_j(t)^{d_{ij}}, \quad (6)$$

ahol k_i a \mathbf{K} sebességi együtthatóvektor i -ik eleme.

Ha bevezetjük a $\mathbf{\Lambda} = \{\lambda_{ij}\}$ mátrixot, (5) felírható a

$$\dot{\mathbf{C}}(t) = \mathbf{\Lambda} \mathbf{C}(t) \quad (7)$$

alakban is ($\dim(\mathbf{\Lambda}) = K \times K$). Algebrai manipulációval $\mathbf{\Lambda}$ a következő alakot ölti:

$$\mathbf{\Lambda} = \dot{\mathbf{C}} \mathbf{C}^T (\mathbf{C} \mathbf{C}^T)^{-1},$$

ahol $(\mathbf{C} \mathbf{C}^T)^{-1}$ a $\mathbf{C} \mathbf{C}^T$ pszeudoinvertet jelöli. Ha a koncentrációk lineárisan összefüggők, akkor a $\mathbf{C} \mathbf{C}^T$ mátrix szinguláris, vagyis $\mathbf{\Lambda}$ előállítás nem egyértelmű (egy $\dot{\mathbf{C}}$ -hez több $\mathbf{\Lambda}$ is megadható).

Egy zárt reakciórendszert akkor tekintünk kinetikailag relevánsnak, ha az alábbi tulajdonságok teljesülnek:

$$(\forall t > 0)(\mathbf{C}_0 \neq \mathbf{0} \Rightarrow \mathbf{C}(t) \neq \mathbf{0}), \quad (8)$$

$$(\forall t \geq 0, j = 1, 2, \dots, K)(0 \leq c_j(t) < \infty), \quad (9)$$

$$(\exists \mathbf{C}^*)(\mathbf{C}^* = \lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{C}(t)), \quad (10)$$

ahol $\mathbf{C}(t=0) = \mathbf{C}_0 = \{c_{0j}\}$ a bemérési koncentrációk vektora.

Legyen $\mathbf{D}\alpha = \mathbf{G}\alpha$ monomolekulás reakcióhálózat! Ebben az esetben a reakciósebességek következőképp számíthatók:

$$r_i(t) = k_i c_j(t), \text{ ha } v_{ij} = -1. \quad (11)$$

* Főszerző. Tel.: 62/544-625; e-mail: tasi@chem.u-szeged.hu

Összevetve (11)-et (5)-tel és (7)-tel, könnyen belátható, hogy a $\partial \mathbf{C} / \partial \mathbf{C} = \{ \partial c_i / \partial c_j \}$ mátrix Λ egy lehetséges reprezentációja. Kis számolással a Λ mátrixra a következő formula adódik⁵:

$$\Lambda = \mathbf{S}^T \text{diag}(k_i) \mathbf{D} \quad (12)$$

ahol $\text{diag}(k_i)$ a sebességi együtthatók diagonálmátrixa.

A (12)-ből látható, hogy Λ monomolekulás hálózatokra független a koncentrációtól, így (7) Laplace-transzformációval megoldható, sőt (10) alapján $\det \Lambda = 0$ is következik. A $\gamma_j(s)$ függvényeket, a $c_j(t)$ koncentrációk Laplace-transzformáltjait így definiáljuk:⁶

$$\gamma_j(s) = \int_0^\infty c_j(t) e^{-st} dt, \quad (13)$$

ahol s a transzformációs változó. Bevezetve a $\Gamma(s) = \{\gamma_j(s)\}$ vektort, a transzformációs szabályok alapján:

$$s\Gamma(s) - \mathbf{C}_0 = \Lambda \Gamma(s). \quad (14)$$

Elemi átalakításokkal kapjuk a (15)-ös formulát:

$$\Gamma(s) = \Lambda^{-1}(s) \mathbf{C}_0, \quad (15)$$

ahol $\Lambda^{-1}(s) = s\mathbf{I} - \Lambda$, \mathbf{I} pedig a K -adrendű egység mátrix. Figyelembe véve, hogy $\Lambda^{-1}(s) = \text{adj } \Lambda'(s) / \det \Lambda'(s)$, melyben $\Lambda'(s)$ a $\Lambda'(s)$ mátrix előjeles aldeteminánsaiból álló mátrixának transzponáltja, és hogy $\det \Lambda'(s) = (-1)^K p_\Lambda(s)$, ahol $p_\Lambda(s)$ a Λ karakterisztikus polinomja, Λ sajátértékeivel $\Lambda^{-1}(s)$ felírható parciális törtmátrixok összegeként:⁷

$$\Lambda^{-1}(s) = \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^{m_i} \chi_{ij} \frac{1}{(s - s_i)^j}, \quad (16)$$

ahol s_i a Λ mátrix i -ik sajátértéke, m_i annak multiplicitása, L az egymástól különböző sajátértékek száma, χ_{ij} pedig az i -ik sajátérték j -ik együtthatómátrixa ($p_\Lambda(s)$ együtthatóinak és gyökeinek meghatározásáról a következő fejezetben lesz szó). Visszahelyettesítve (16)-ot (15)-be és elvégezve az inverz transzformációt, kapjuk, hogy:

$$\mathbf{C}(t) = \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^{m_i} \left[\chi_{ij} \mathbf{C}_0 \frac{t^{j-1}}{(j-1)!} e^{s_i t} \right]. \quad (17)$$

$\mathbf{C}(t)$ meghatározásához szükségünk lenne a χ_{ij} mátrixokra, ehelyett viszont egy egyszerűbb módszert mutatunk be.⁸ Figyelembe véve a komplex számok algebrájának alaptételét, miszerint az egymástól különböző gyökök multiplicitásainak összege a hozzájuk tartozó polinom fokszámával, jelen esetben K -val egyenlő, bevezethetjük az $\mathbf{E}(t) = \{e_k(t)\}$ ún. időfejlődés-vektort ($\dim(\mathbf{E}(t)) = K \times 1$):

$$\mathbf{E}(t) = \{e^{s_1 t}, t e^{s_1 t}, t^2 e^{s_1 t}, \dots, t^{m_1-1} e^{s_1 t}, \dots, e^{s_L t}, t e^{s_L t}, t^2 e^{s_L t}, \dots, t^{m_L-1} e^{s_L t}\}^T \quad (18)$$

(18)-ből látszik az $e_k = e_k(t)$ elemek lineáris függetlensége, így a c_j -kre is érvényes Euler tétele ($j = 1, 2, \dots, K$):⁶

$$c_j = \sum_{k=1}^K \frac{\partial c_j}{\partial e_k} e_k. \quad (19)$$

Bevezetve az $u_{jk} = \partial c_j / \partial e_k$ és az $\mathbf{U} = \{u_{jk}\}$ jelöléseket, kapjuk, hogy:

$$\mathbf{C}(t) = \mathbf{U} \mathbf{E}(t). \quad (20)$$

Nyilvánvaló, hogy az \mathbf{U} mátrix független az időtől. (19)-ből az is látható, hogy \mathbf{U} , melynek elemei még ismeretlenek, a $\mathbf{C}(t)$ vektor \mathbf{E} szerinti Jacobi-mátrixa.

A (18)-(20) alatt bemutatott átalakításokkal elértük, hogy a K számú χ_{ij} mátrix helyett csupán \mathbf{U} -t kell előállítanunk. Ehhez (7) és (20) alapján vegyük fontolóra az alábbiakat:

$$\begin{aligned} \mathbf{C}(0) &= \mathbf{C}_0 = \mathbf{U} \mathbf{E}(0) \\ \dot{\mathbf{C}}(0) &= \Lambda \mathbf{C}_0 = \mathbf{U} \dot{\mathbf{E}}(0) \\ &\vdots \\ \mathbf{C}^{(K-1)}(0) &= \Lambda^{K-1} \mathbf{C}_0 = \mathbf{U} \mathbf{E}^{(K-1)}(0) \end{aligned} \quad (21)$$

Készítsünk egy Λ_0 mátrixot, melynek oszlopai a $\Lambda^k \mathbf{C}_0$ vektorok, majd Λ_0 -hoz hasonlóan egy \mathbf{V} -t az $\mathbf{E}^{(k)}(0)$ vektorokból ($k = 1, 2, \dots, K-1$), melyet Vandermonde-mátrixnak nevezünk. Ezzel (21) következőképpen írható fel:

$$\Lambda_0 = \mathbf{U} \mathbf{V}. \quad (22)$$

Az $\mathbf{E}^{(k)}(0)$ vektorok ($k = 1, 2, \dots, K-1$) a differenciálszámítás elemi szabályai szerint viszonylag egyszerűen előállíthatók, \mathbf{V} -ről pedig bebizonyítható, hogy minden esetben reguláris, így létezik az $\mathbf{U} = \Lambda_0 \mathbf{V}^{-1}$ mátrixszorzat. A \mathbf{V} mátrix inverzét numerikusan is meghatározhatjuk (például LU-faktorizációval⁹). Ezzel megkaptuk az ismeretlen \mathbf{U} mátrixot. A fenti megfontolások alapján a egyenlet megoldása:

$$\mathbf{C}(t) = \Lambda_0 \mathbf{V}^{-1} \mathbf{E}(t). \quad (23)$$

(23)-at a *monomolekulás hálózatok integrális anyagmérlegének* nevezzük.

Látható, hogy a megoldás viszonylag egyszerű: $\mathbf{C}(t)$ kiszámításához csupán Λ sajátértékeit, a Λ_0 és az invertált \mathbf{V} mátrixokat, valamint az $\mathbf{E}(t)$ vektort használjuk fel. A továbbiakban a Λ mátrix sajátértékeinek meghatározásával és azok tulajdonságaival foglalkozunk.

3. A Λ mátrix sajátérték-problémája

A $p_\Lambda(s)$ polinom gyökeinek előállításához szükségünk van az a_n együtthatókra. Ha a_n az n -ik s -hatvány koefficiense ($n = 0, 1, \dots, K$), akkor azok ekképp számíthatók:^{10,11}

$$\begin{aligned} a_K &= (-1)^K \\ a_{K-n} &= -\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_{K-n+i} \text{tr}(\Lambda^i) \quad (n = 1, 2, \dots, K-1) \end{aligned} \quad (24)$$

ahol $\text{tr}(\Lambda^i)$ a Λ mátrix i -ik hatványának spúrja (nyoma).

Szemügyre véve a (8)-(10) feltételeket, Λ sajátértékeire bizonyos megkötéseket kell tennünk. Ez azt jelenti, hogy Λ elemei nem lehetnek függetlenek egymástól, végső soron pedig azt, hogy egyes komponensek közötti folyamatokat a priori ki kell zárunk.

(8) teljesülése felől nincs kétség, a megoldás nemnegativitásának bizonyítása⁵ viszont eléggé terjedelmes. Nyilván a korlátosság akkor lehetséges, ha (23) időfüggő része korlátos, azaz minden k -ra $e_k^* = \lim_{t \rightarrow \infty} e_k(t) < \infty$. Bevezetve az $e_k(t) = t^i \exp(s_i t)$ jelölést, $e_k^* < \infty$ kizárólag (25) vagy (26) teljesülése esetén állhat fenn, különben

pedig $e_k^* \rightarrow \infty$:

$$\operatorname{Re}(s_j) = 0 \wedge i = 0 \quad (25)$$

$$\operatorname{Re}(s_i) < 0 \quad (26)$$

(25) azt jelenti, hogy $i \neq 0$ -hoz nem tartozhat $\operatorname{Re}(s_j) = 0$, vagyis ha $p_\Lambda(s)$ -nek van ilyen típusú gyöke, akkor az nem-degenerált. Ezenfelül ha $\operatorname{Re}(s_j) = 0$, akkor $\operatorname{Im}(s_j) = 0$ -nak is fenn kell állnia, hisz $\operatorname{Im}(s_j) \neq 0$ esetén – (8)-at sértve – csillapítatlan harmonikus oszcilláció lépne fel.

Mivel Λ szingularitása (10)-ből következően szükséges feltétel, (25) akkor lehetséges, ha Λ -nak egy egyszeres zérus gyöke van. Ezek alapján arra jutottunk, hogy a (8)-(10) feltételek kizárólag (27) és (28) esetén teljesülnek:

$$s_L = 0 \quad (27)$$

$$\operatorname{Re}(s_i) < 0 \quad (i = 1, 2, \dots, L-1). \quad (28)$$

Könnyen belátható, hogy ha csak izomerizációs reakciólépéseket engedünk meg, akkor (27) és (28) mindig teljesül, ezt azonban bomlást is tartalmazó hálózatokról nem mondhatjuk el általánosan, ugyanis felléphetnek pozitív visszacsatolások. Nézzünk meg egy olyan ötletet, mellyel ezek a kellemetlen, kémiai irreleváns folyamatok kiszűrhetők.

Particionáljuk a komponensek halmazát ekvivalenciaosztályokra! A nulladik osztályba helyezzük azon A_i komponenseket, melyek nem izomerjei bomlástermékeknek és maguk sem azok, az n -ik szintre pedig az $(n-1)$ -ik osztály bomlástermékeit és ezek izomerjeit ($n = 2, 3, \dots, N$), ahol N az ekvivalenciaosztályok száma. Jelölje δ_i azt, hogy A_i mely osztályba tartozik. Kémiai szemléletünknek megfelelően egy tetszőleges $A_l \rightarrow \sum v_{im} A_m$ monomolekulás reakcióban az alábbi kikötéseket kell tennünk a v_{im} -ekre:

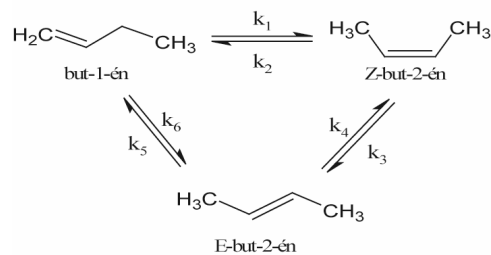
$$\begin{aligned} \delta_l < \delta_m &\Rightarrow v_{im} \geq 0 \\ \delta_l = \delta_m &\Rightarrow 0 \leq v_{im} \leq 1 \\ \delta_l > \delta_m &\Rightarrow v_{im} = 0. \end{aligned} \quad (29)$$

Bizonyítható, hogy ha (29) teljesül, akkor (27) és (28) érvényes lesz.

Ezzel beláttuk, hogy minden kémiai érthető monomolekulás hálózat Λ mátrixa egy zérus sajátértékkel rendelkezik, így már csak a visszamaradó $(K-1)$ számú gyököt kell lokalizálni. Abban az esetben, ha $K-1 \leq 4$, vagyis $K \leq 5$, ezek algebrai úton is meghatározhatók az első-, a másod-, a harmad- és a negyedfokú egyenletekre vonatkozó megoldó képletekkel.¹² $K > 5$ -nél már numerikus módszert kell alkalmaznunk, melyek közül a legpontosabb a gyors implicit QR-algoritmus.¹³

4. Egy monomolekulás hálózat: a butén-izomerizáció

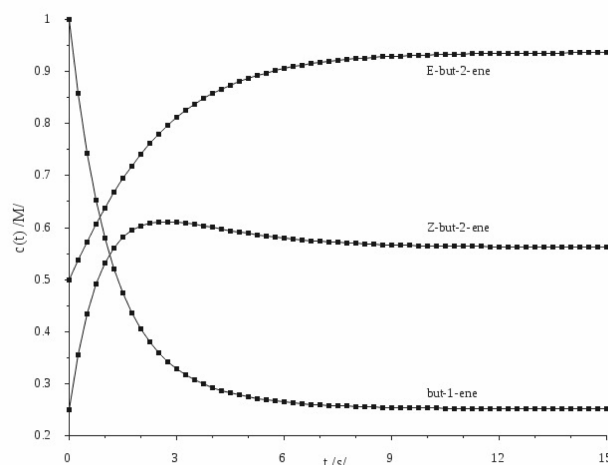
Most viszonylag egyszerű példaként nézzünk meg egy három komponenset tartalmazó izomerizációs reakcióhálózatot, a butén-izomerizációt, melyet más néven háromszögreakciónak is neveznek (1. Ábra)!



1. Ábra. A butén-izomerizáció mechanizmusa

Ez a folyamat $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátor jelenlétében játszódik le, melynek mechanizmusát már egy 1959-es munkában is megtalálhatjuk¹⁴. Ehhez később a sebességi együtthatókat is közölték¹⁵: $k_1 = 0,5327 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 0,2381 \text{ s}^{-1}$, $k_3 = 0,2892 \text{ s}^{-1}$, $k_4 = 0,1736 \text{ s}^{-1}$, $k_5 = 0,0515 \text{ s}^{-1}$, $k_6 = 0,1918 \text{ s}^{-1}$.

Hajtsunk végre a butén-izomerizációra egy szimulációs kísérletet! Induljunk ki a következő kezdeti koncentrációkból: $c_0(\text{but-1-én}) = 1,00 \text{ M}$, $c_0(\text{Z-but-2-én}) = 0,25 \text{ M}$ és $c_0(\text{E-but-2-én}) = 0,50 \text{ M}$. A szimuláció eredményét a 2. Ábrán láthatjuk.



2. Ábra. A butén-izomerizáció koncentrációprofilja.

A koncentrációprofilból kitűnik, hogy igen gyorsan beálló egyensúlyal van dolgunk: 15 s után a függvényértékek már nem változnak számottevően. A sebességi együtthatók egymáshoz való viszonyait tükrözve a but-1-én mennyisége monoton csökken, a Z-but-2-éné maximumgörbét ír le, az E-but-2-én időbeli eloszlása pedig szigmoid jellegű. A hálózatra vonatkozó kényszerfeltétel, miszerint a koncentrációk összege minden időpillanatban megegyezik a kiindulási koncentrációk összegével (jelen esetben 1,75 M-rel), a számbázis hibán (10^{-15} – 10^{-16}) belül teljesül.

Megjegyezzük, hogy az *orto*-, a *meta*- és a *para*-xilol izomerizációja különböző ZSM-katalizátorokon is háromszögreakció, mely ipari szempontból is fontos folyamat.¹⁶

5. Összefoglalás

A fogalmak pontos definiálását követően felállítottunk egy általános modellt a monomolekulás reakcióhálózatok kinetikai viselkedésének leírására.

Ismertettük a rendszert leíró integrális anyagmérleg zárt alakját, mely $K \leq 5$ -ig egzaktul felírható, $K > 5$ esetén viszont numerikusan lokalizálандó sajátértékeket tartalmaz. Felhívtuk a figyelmet a megoldás stabilitásának problémájára, majd felvázoltunk egy olyan egyszerű kezelésmódot, mellyel a nemkívánt pozitív visszacsatolások kiszűrhetők. Végül egy izomerizációs hálózatra, a butén-izomerizációra végzett szimulációt mutattuk be. A kapott megoldásfüggvények alakja nemcsak a formálkinetikában érvényes: minden olyan modellhez hozzárendelhető, melyet elsőrendű lineáris differenciálegyenlet-rendszer ír le.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönik a TÁMOP kutatásaikhoz nyújtott támogatását (TÁMOP-4.2.2.A-11/KONV-2012-0047).

Hivatkozások

- Shibata, N., Yamamoto, T., Toru, T. *Heterocycl. Chem.* **2007**, 8, 73-97.

- Wei, J., Prater, C. *Adv. Catal.* **1962**, 13, 203-390.
- Eykholdt G. R., *Wat. Res.*, **1999**, 33, 814-826.
- Tóbiás, R., Tasi, Gy. *Magyar Kémikusok Lapja*, **2013**, 267-270.
- Chellaboina, V., Bhat, S. P., Haddad, W. M., Bernstein, D. S. *IEEE Control Syst. Mag.*, **2009**, 60-78.
- Tasi Gyula *Matematikai kémia*, JatePress Kiadó, Szeged, **2009**
- Hanka László, Zalay Miklós *Komplex függvénytan*, Műszaki Kiadó, Budapest, 2003
- Luther, U., Rost, C. *Electron. Trans. Numer. Anal.*, **2004**, 18, 91-100.
- Tasi Gyula *Számítógépes kémia*, JatePress Kiadó, Szeged, **2010**
- Kalman, D. *Math. Mag.*, **2000**, 73, 313-315.
- Krishnapriyan, H. K. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1995**, 35, 196-198.
- Fathi, A., Sharifan, N. *Appl. Comput. Math.*, **2013**, 2, 24-27.
- Bini, D., Boito, P., Eidelman, Y., Gemignani, L., Gohberg, I., *Lin. Alg. Appl.*, **2010**, 432, 2006-2031.
- Haag, W. O., Pines, H., *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 10, 2488-2494.
- Wei, J., Kuo, J. C. W., *I&EC Fundamentals*, **1969**, 8, 114-123.
- Beschmann, K., Rieckert L. *J. Cat.*, **1993**, 141, 548-565.

General formal kinetics modeling of monomolecular reaction systems

The phenomenon of isomerism is of great importance both in industry and pharmaceutical chemistry. To the knowledge of the exact isomer distribution, a correct mathematical and reaction kinetics description is necessary. In the present study, a general model is introduced for handling complex monomolecular reaction networks.

Let us consider a closed, homogeneous system with K chemical components and R elementary chemical reactions. The stoichiometric equations of our system are given by Eq. 2, where α is the vector of the chemical symbols of the components, $\alpha = \{A_j\}$, and S is the usual stoichiometric matrix, $S = \{v_{ij}\}$.

For a monomolecular reaction network, the stoichiometric matrix cannot be brought into block-diagonal form with the help of appropriate P and Q permutation matrices (see Eq. 3), and all the constituent elementary chemical reactions are monomolecular.

The concentration vector C of the chemical components, $C(t) = \{c_j(t)\}$, varies with time according to Eq. 5. In Eq. 5, S^T is the transpose of the stoichiometric matrix, and $p(t) = \{r_i(t)\}$ is the vector of the rates of the elementary chemical reactions, the components of which can be computed according to the law of mass action (Eq. 6). With introducing the Jacobian matrix $\Lambda = \{\partial c_j / \partial c_m\}$ of the concentrations, Eq. 5 can be transformed into Eq. 7. This matrix, however, can depend on C , i.e., $\Lambda = \Lambda[C(t)]$.

Our system of reactions will be kinetically relevant if eqs 8-10 are fulfilled. From these constraints it follows that our Λ Jacobian matrix will be singular at all instants. Furthermore, according to Eq.

12, Λ does not depend on the concentrations of the components for a monomolecular reaction network therefore Eq. 7 can be solved via the method of Laplace transformation (see eq. 14). Eq. 14 can be brought into Eq. 15 with simple operations. According to Eq. 16, matrix $\Lambda'(s)$ in Eq. 15 can be built up with the help of the eigenvalues of the Λ matrix. Therefore the main task is the solution of the eigenvalue equation of Λ .

Finally, performing inverse Laplace transformation, Eq. 17 supplies the concentrations of the chemical components at the instant t . After performing further simplifications, the concentrations for a monomolecular chemical network can be obtained according to Eq. 23. The concentration vector, the solution, can be expressed analytically up to five components otherwise the eigenvalues of the Λ matrix must be computed numerically. The accidental stability problem concerning the solution of the eigenvalue equation of Λ , and a suggestion for its treatment are also mentioned in the text.

As an example, isomerization reactions of butenes on Fig. 1 (1. Ábra) are solved by the new method presented. The reaction rate constants (k_f, k_b) were taken from the literature. The concentration profiles of butenes can be seen on Fig. 2. (2. Ábra). According to the concentration profiles, the equilibrium is reached within 15 seconds. While the concentration of but-1-ene decreases monotonically, the concentration profile of Z-but-2-ene has a maximum feature. The concentration profile of E-but-2-ene is sigmoid like.

It can be concluded that the shape of the solution is independent of the formal kinetics: it can be assigned to every model described by a system of first-order linear differential equations.